

УДК 541.64/66-313:577.121.2:616-08

Л. А. МАРЧЕНКО, Г. В. БУТОВСКАЯ, Д. В. ТАПАЛЬСКИЙ, Л. П. КРУЛЬ

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО, ТЕРМИЧЕСКОГО И РАДИАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИ-L-ЛАКТИДА

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и динамической механической (релаксационной) спектроскопии установлено, что поли-L-лактид как в гранулах, так и пластинах, полученных литьем под давлением, находится в аморфно-кристаллическом фазовом состоянии, причем кристаллическая фаза существует в двух формах, отличающихся степенью упорядоченности. Показано, что увеличение дозы облучения приводит к ускорению перехода из менее упорядоченной кристаллической формы в более упорядоченную. Обнаружено наличие двух типов аморфной фазы поли-L-лактида – мобильной и жесткой, отличающихся температурами релаксационных переходов. Установлено, что содержание мобильной аморфной фазы изменяется симбатно, а жесткой – антибатно дозе облучения. Отмечены высокие показатели прочностных свойств и низкая деформируемость полимера в процессе механического растяжения при комнатной температуре, а также стойкость к ударному механическому воздействию при температуре жидкого азота. Показано, что деградация цепи поли-L-лактида при паровой и радиационной стерилизации незначительна, поэтому эти способы обеззараживания можно применять для медицинских изделий на основе данного полимера.

Ключевые слова: поли-L-лактид; фазовая структура; термическая и радиационная устойчивость; механические свойства.

Poly-L-lactide both in the form of granules and plates obtained by injection molding has been revealed using differential scanning calorimetry and dynamic mechanical (relaxation) spectroscopy to be in the amorphous-crystalline phase state, the crystal phase being in two forms which differ in a degree of ordering. The radiation dose increase has been shown to facilitate the transition of disordered crystal phase into ordered one. Two types of amorphous phase of poly-L-lactide, mobile and rigid, differing in temperatures of the relaxation transitions have been revealed. A symbate change of the mobile amorphous phase content and antibate change of that of the rigid one with the radiation dose has been found. High strength properties and low deformability of the polymer under mechanical stretching at room temperature as well as the resistance to mechanical impact at a temperature of liquid nitrogen has been pointed out. It has been shown that chain degradation of the poly-L-lactide under conditions of vapor sterilization and radiation are negligible, so these methods may be used for disinfecting of medical devices based on this polymer.

Key words: poly-L-lactide; phase structure; thermal and radiation stability; mechanical properties.

Биодеградируемые полимеры, получаемые из молочной кислоты или ее производных (полилактиды), находят широкое применение в медицинской практике [1, 2]. В частности, недавно было показано, что введение добавок поли-L-лактида в состав полимерных композиций, которые используются для получения антибактериальных покрытий, наносимых на поверхность имплантата с целью предотвращения развития послеоперационных осложнений, обусловленных формированием бактериальных биопленок, позволяет регулировать скорость выделения антибиотика [3]. Технология получения таких покрытий предполагает использование поли-L-лактида в высокодисперсном состоянии. Эффективным методом измельчения полимерных материалов является криогенное диспергирование, при котором происходит их разрушение в результате ударного механического воздействия при температурах, заведомо меньших температуры стеклования [4]. Получение и использование изделий медицинского назначения, содержащих поли-L-лактид, сопровождается и другими энергетическими и химическими воздействиями, которые способны привести к изменению структуры и свойств полимерной матрицы. К их числу относятся повышенная температура и кислород воздуха (воздушная стерилизация), повышенная температура и давление, пары воды (паровая стерилизация) и ионизирующее излучение (радиационная стерилизация). В связи с этим представляется важным оценить влияние механического, термического и радиационного воздействия на структуру и свойства поли-L-лактида.

Экспериментальная часть

Объектом исследования был поли-L-лактид (П-Л-Л) марки 4042D производства фирмы Nature Works LLC (США) в виде гранул диаметром 4 мм.

Порошок П-Л-Л получали путем диспергирования гранул в криогенных условиях на лабораторной дезинтеграторной установке ударного типа 1A146МЛ производства НПО «Дезинтегратор» (Эстония). Фракционирование полученного порошка осуществляли путем вибрационного встряхивания на приборе СИТАН ПК2, укомплектованном набором сит от 100 до 1500 мкм.

Совмещенный термический анализ проводили на термоанализаторе STA 449C фирмы Netzsch-Geratebau GmbH (Германия) в режиме дифференциальной сканирующей калориметрии/термогравиметрии (ДСК/ТГ) на воздухе в интервале температур 30–300 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Навеску образца (3–5 мг) помещали в алюминиевые тигли. Для калибровки температурной шкалы в качестве стандарта использовали индий.

Динамические механические (релаксационные) свойства изучали с помощью автоматического обратного крутильного маятника на релаксационном спектрометре (РС) производства ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси» и динамического механического анализатора (ДМА) DMA 8000 фирмы Perkin Elmer (США) при частоте 1 Гц. Испытания образцов проводили в режиме свободнотухающих крутильных колебаний (РС) при температуре от –192 до 160 °С, а также в режиме двукантилеверного изгиба (ДМА) при температуре от 20 до 140 °С.

Деформационно-прочностные характеристики П-Л-Л были получены на разрывной машине Instron 5657 фирмы Instron Ltd. (Великобритания) при комнатной температуре и скорости растяжения 5 мм/мин. Из диаграмм растяжения находили величины модуля упругости (E), предела прочности при растяжении (σ_p) и относительного удлинения при разрыве (ϵ_p).

Образцы П-Л-Л для исследования релаксационных и деформационно-прочностных свойств с размером рабочей части $25 \times 5 \times 1$ мм³ и $45 \times 5 \times 3$ мм³ соответственно готовили как в [5]. Температура литьевых форм не превышала 40 °С.

Паровую стерилизацию порошка П-Л-Л осуществляли в автоклаве при 110–127 °С и давлении 0,15–0,25 МПа в течение 15–30 мин, воздушную – при 160 °С в течение 60 мин.

Образцы П-Л-Л в виде порошка, гранул и пластин облучали на радиационно-химической установке МРХ-γ-25М (Россия) при комнатной температуре на воздухе, мощность дозы – 1,1 кГр/ч. Поглощенная доза (D) γ-излучения варьировалась от 25 до 200 кГр. При обсуждении результатов образцы, облученные дозой 25 и 200 кГр, обозначены П-Л-Л25 и П-Л-Л200 соответственно.

Радиационно-химический выход разрыва цепи П-Л-Л (G_s) рассчитывали из зависимости $1/\overline{M}_{n,D} - 1/\overline{M}_{n,0}$ от D [6] в соответствии с уравнением

$$1/\overline{M}_{n,D} - 1/\overline{M}_{n,0} = \frac{G_s \cdot 6,24 \cdot 10^{16}}{N_A} \cdot D,$$

где $\overline{M}_{n,0}$, $\overline{M}_{n,D}$ – среднечисловая молекулярная масса П-Л-Л до и после облучения соответственно; N_A – число Авогадро.

Средневязкостную молекулярную массу полимера (\overline{M}_v) определяли вискозиметрическим методом на капиллярном вискозиметре Оствальда ВПЖ-2 (диаметр капилляра 0,56 мм) в трихлорметане при 30 °С. По величинам характеристической вязкости ($[\eta]$) рассчитывали \overline{M}_v в соответствии с уравнением Марка – Куна – Хаувинка, используя значения констант K и α $(1,31 \pm 0,48) \cdot 10^{-4}$ дл/г и $0,777 \pm 0,031$ соответственно [7].

Степень снижения \overline{M}_v П-Л-Л ($\Delta \overline{M}_v, \%$) при различных воздействиях рассчитывали по уравнению

$$\Delta \overline{M}_v = 100 \cdot \left(1 - \overline{M}_{v,T} / \overline{M}_{v,0} \right),$$

где $\overline{M}_{v,T}$ – средневязкостная молекулярная масса порошка П-Л-Л после термического или радиационного воздействия; $\overline{M}_{v,0}$ – средневязкостная молекулярная масса исходного порошка П-Л-Л ($[\eta]=1,20 \pm 0,02$).

Значения \overline{M}_n получали из соотношения [8]

$$\overline{M}_v = \overline{M}_n (1 + \alpha) [\Gamma(1 + \alpha)]^{1/\alpha},$$

где Γ – гамма-функция; $\alpha = 0,777$.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Удобным способом превращения гранул П-Л-Л в порошок, предназначенный для получения тонких полимерных пленок из активной газовой фазы [3], является криогенное диспергирование [9–11], которое происходит при ударном механическом воздействии на полимер, охлажденный до температуры жидкого азота.

Данные, приведенные на рис. 1, свидетельствуют, что 45 % массы порошка (m , %) аморфно-кристаллического П-Л-Л, который в соответствии с [12] содержит 4,3 % D-изомера, приходится на частицы размером от 800 до 1500 мкм. В работе [13] показано, что при криогенном диспергировании аморфного поли(L-лактида-co-D,L-лактида), содержащего 15 % D-изомера, формируется значительно более мелкий порошок (100 % его общей массы приходится на фракцию с размером частиц менее 800 мкм). Наблюдаемое различие в дисперсности порошков полилактоидов разного стереохимического состава можно объяснить более сильным межмолекулярным взаимодействием в аморфно-кристаллическом П-Л-Л по сравнению с аморфным поли(L-лактоидом-co-D,L-лактоидом).

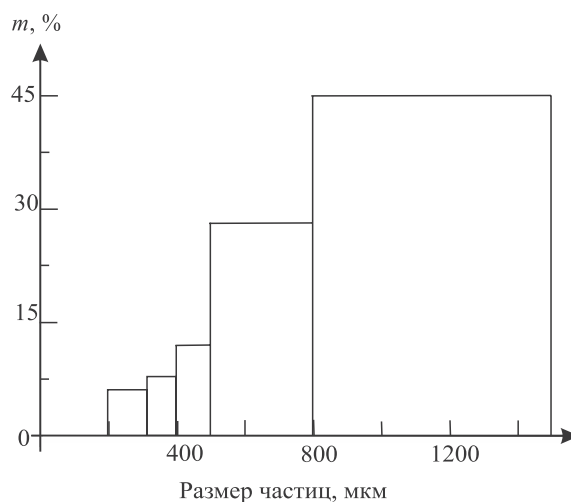


Рис. 1. Распределение частиц порошка П-Л-Л по размерам

Учитывая, что при криогенном диспергировании гранулы П-Л-Л подвергаются интенсивному действию сил удара и трения, можно было ожидать снижения длины цепи макромолекул. Однако экспериментально установлено, что величина M_v при измельчении гранул уменьшается не более чем на 6 %. Это свидетельствует об устойчивости П-Л-Л к диспергированию в криогенных условиях.

Стерилизация изделий медицинского назначения из полилактоидов может происходить при высоких температурах, поэтому важно знать степень возможной деструкции макромолекул. Данные термогравиметрии показали, что при 300 °С потеря массы полимера составляет лишь $3,0 \pm 0,1$ %, т. е. при нагревании до этой температуры П-Л-Л практически не деструктурирует с выделением летучих продуктов, что позволяет сделать предположение о его термической устойчивости при использовании методов и режимов стерилизации в соответствии с Инструкцией Министерства здравоохранения Республики Беларусь [14]. Экспериментальные данные о влиянии условий стерилизации на величину M_v , приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что в процессе воздушной стерилизации при 160 °С длина цепи П-Л-Л не изменяется, а при паровой – снижается на 5–22 % в зависимости от температуры, давления и продолжительности процесса. Воздушная стерилизация при 160 °С сопровождается агломерацией порошка П-Л-Л и изменением его окраски с белой на светло-коричневую.

Таблица 1

Влияние условий паровой и воздушной стерилизации на снижение средневязкостной молекулярной массы П-Л-Л

Условия стерилизации*			[η], дл/г	ΔM _v , %
Температура, °C	Давление, МПа	Время, мин		
Воздушная стерилизация				
160	0,10	60	1,20 ± 0,03	1 ± 1
Паровая стерилизация				
110	0,15	15	1,15 ± 0,03	5 ± 1
121	0,20	30	1,08 ± 0,01	12 ± 1
127	0,25	30	0,99 ± 0,01	22 ± 2

*Условия стерилизации в соответствии с [14].

Не менее важным является определение степени изменения \overline{M}_v П-Л-Л при радиационном воздействии. При дозах менее 100 кГр П-Л-Л преимущественно деструктурирует, а при больших дозах наблюдается его радиационное сшивание [15, 16]. Известно, что эффективность радиационной деструкции в воздушной среде зависит от площади поверхности образца [17]. В связи с этим было изучено влияние дозы γ -излучения на величину \overline{M}_v П-Л-Л в гранулированных образцах (4 мм) и в порошке, полученном криогенным диспергированием (частицы от 0,1 до 1,5 мм). Понятно, что \overline{M}_v снижается с увеличением поглощенной дозы как в случае гранул, так и порошка полимера (табл. 2). При переходе от гранул к порошку величина G_s увеличивается с $0,47 \pm 0,04$ до $1,57 \pm 0,05$ молекул/100 эВ, что можно объяснить вкладом окислительной деструкции П-Л-Л. Действительно, вследствие развитой поверхности порошка концентрация кислорода в нем оказывается более высокой, чем в гранулах. Рост величины G_s в 3 раза в порошке обусловлен большей концентрацией образующихся на воздухе алкоксильных радикалов, распад которых является одной из причин увеличения количества разрывов цепи [18]. Отметим, что при дозе облучения 200 кГр не происходит сшивания макромолекул П-Л-Л.

Таблица 2

Влияние дозы облучения на снижение средневязкостной молекулярной массы П-Л-Л

Доза облучения, кГр	$\Delta \overline{M}_v, \%$	
	Порошок	Гранулы
25	39 ± 2	26 ± 1
50	61 ± 2	52 ± 2
100	76 ± 3	58 ± 2
200	85 ± 3	73 ± 3

При воздействии ионизирующего излучения на полилактиды возможно изменение не только длины цепи, но и температур фазовых и релаксационных переходов, прежде всего температуры плавления и стеклования [15, 19]. Для определения последних используются различные методы, в том числе методы термомеханического анализа, ДСК, ДМА и др. [20, 21].

На кривых ДСК необлученного и облученного различными дозами П-Л-Л (рис. 2) наблюдается эндотермический пик (I). Температуру, соответствующую максимуму пика I, согласно [22], можно отнести к температуре плавления кристаллитов ($T_{пл}$). Величина $T_{пл}$ необлученного П-Л-Л составляет 155 ± 2 °С (см. рис. 2, кривая 1) и согласуется с величиной $T_{пл} = 153,1$ °С для полилактида с $\overline{M}^w = 15,5 \cdot 10^4$ и 4,2 % D-изомера [20]. Приведенные значения температуры плавления ниже, чем для поли-L-лактида, не содержащего D-изомера (178 °С [23]), что вполне закономерно, поскольку, как показано в [20, 24], $T_{пл}$ снижается с увеличением количества D-изомера в полилактидах с одинаковой молекулярной массой.

Радиационное воздействие приводит к изменению вида кривых ДСК, причем это изменение зависит от поглощенной дозы. При относительно небольшой дозе, которая обычно используется для стерилизации (25 кГр [25]), значение $T_{пл}$ полимера не изменяется. Однако пик I уширяется и появляется слабо выраженный низкотемпературный пик II с максимумом при 150 ± 2 °С (см. рис. 2, кривая 2). Два пика плавления обусловлены полиморфизмом поли-L-лактида, т. е. двумя формами кристаллической фазы: α' (рыхлой) и α (упорядоченной) [26, 27]. В процессе плавления обеих форм происходит одновременный переход рыхлой формы кристаллитов в упорядоченную [28]. Как показано в [26], скорость перехода $\alpha' \rightarrow \alpha$ выше

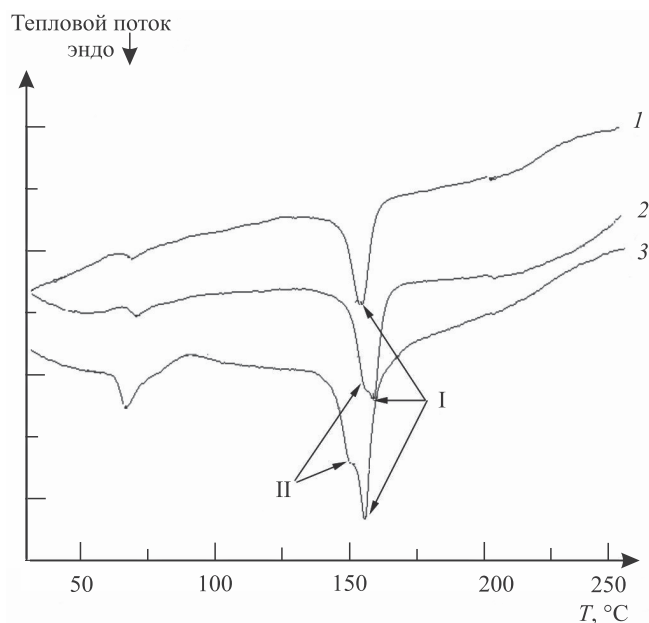


Рис. 2. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии гранул П-Л-Л: доза облучения, кГр: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 200. Скорость нагрева 5 °С/мин

в поли-L-лактide с $\overline{M}_n \sim 1,5 \cdot 10^4$, чем с $\overline{M}_n \sim 11,8 \cdot 10^4$, поэтому при высоких значениях \overline{M}_n регистрируется один пик плавления, а оба пика на кривой ДСК наблюдаются в случае низких значений \overline{M}_n . В результате облучения П-Л-Л значительно снижается его молекулярная масса (см. табл. 2), поэтому естественно ожидать, что в облученных образцах будут наблюдаться два пика. Действительно, для П-Л-Л200 пик II становится более выраженным, чем для П-Л-Л25 (см. рис. 2, кривая 3). При этом различие в положении пиков I и II составляет лишь 5 °С, как и в работе [29], тогда как для поли-L-лактида, не содержащего D-изомера, пики I и II сдвинуты относительно друг друга на ~15 °С [30]. Следовательно, наличие D-изомера в образце П-Л-Л приводит к снижению $T_{пл}$ обеих кристаллических форм.

Для образца П-Л-Л200, как видно на рис. 2, кривая 3, помимо эндотермического пика плавления имеется экзотермический пик при 84 °С, обусловленный холодной кристаллизацией полимера. В случае необлученного П-Л-Л пик холодной кристаллизации не наблюдается (см. рис. 2, кривая 1). Это свидетельствует о том, что необлученные гранулы П-Л-Л имели кристаллическую структуру до термического воздействия при записи кривых ДСК. При облучении образуются короткие цепи, способные к кристаллизации при отжиге, что и отражается в виде пика холодной кристаллизации на кривой ДСК.

Важной эксплуатационной характеристикой материалов на основе полилактида является температура стеклования (T_g), которую можно определить, используя динамическую механическую спектроскопию [31]. На температурных зависимостях тангенса угла механических потерь ($\tan \delta$), полученных как методом РС, так и ДМА, в интервале 40–80 °С имеется пик с полушириной ~20 °С (рис. 3, а, в, кривые 1 и 1'), обусловленный переходом П-Л-Л из стеклообразного в высокоэластическое состояние и связанный с кооперативной сегментальной подвижностью его макромолекул. Максимум пика отвечает T_g , а по его полуширине можно судить об особенностях аморфно-кристаллической структуры полимера. Например, как показано в [32], на кривых ДМА полностью аморфного поли-D,L-лактида наблюдается узкий пик с полушириной ~10 °С, а в случае аморфно-кристаллического поли-L-лактида в интервале 40–90 °С видны два частично перекрывающихся пика. Существование последних объясняется [32] наличием двух типов аморфной фазы: мобильной и жесткой (трехфазная модель аморфно-кристаллического полимера). Жесткая аморфная фаза представляет собой часть аморфной фазы, подвижность которой ограничена за счет межфазных взаимодействий с ламелями [1, 33, 34]. Два пика, обусловленные релаксационными переходами жесткой и мобильной аморфных фаз, отмечены на кривых ДМА ряда других аморфно-кристаллических полимеров [35].

Естественно предположить, что пик на кривых 1 и 1' (см. рис. 3, а, в) в интервале 40–80 °С представляет собой суперпозицию двух пиков, обусловленных процессами стеклования мобильной и жесткой аморфных фаз. Действительно, анализ этих кривых с помощью программы разделения пиков (Peak Separation) показал, что каждую из них можно разделить с коэффициентом корреляции $R \geq 0,999$ на два пика с полушириной ~10 °С. Пик около 60 °С соответствует T_g мобильной аморфной фазы ($T_{с.м.}$), а пик, смещенный на ~5 °С в высокотемпературную область, отвечает T_g жесткой аморфной фазы ($T_{с.ж.}$). Аналогичным образом были проанализированы кривые 2, 2' и 3, 3' на рис. 3, а, в. Величины $T_{с.м.}$ и $T_{с.ж.}$ (табл. 3), полученные с помощью РС и ДМА, несколько отличаются, что, по-видимому, связано с различием типов деформации образцов и ее амплитуды на разных приборах [36].

Таблица 3

Релаксационные и деформационно-прочностные характеристики П-Л-Л при различных дозах облучения

Доза облучения, кГр	Релаксационные характеристики			Деформационно-прочностные характеристики		
	$T_{с.м}$	$T_{с.ж}$	$T_{х.кр}$	E	σ_p	ε_p , %
	°C			МПа		
0	58 ± 1^a	62 ± 1^a	102 ± 2^a	765 ± 46	$71,4 \pm 2,9$	$10,3 \pm 0,4$
	62 ± 1^b	67 ± 1^b	89 ± 2^b			
25	61 ± 1^a	66 ± 1^a	102 ± 2^a	824 ± 49	$65,2 \pm 2,6$	$7,9 \pm 0,3$
	62 ± 1^b	69 ± 1^b	87 ± 2^b			
200	58 ± 2^a	62 ± 2^a	90 ± 2^a	237 ± 14	$4,2 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$
	60 ± 2^b	69 ± 2^b	82 ± 2^b			

Примечание. а – данные РС; б – данные ДМА.

На основании литературных данных [37, 38] можно утверждать, что наличие на кривых зависимости $\tan \delta$ от температуры двух температур стеклования свидетельствует о высокой сегментальной подвижности мобильной аморфной фазы, а также о том, что жесткая аморфная фаза слабо взаимодействует с кристаллитами.

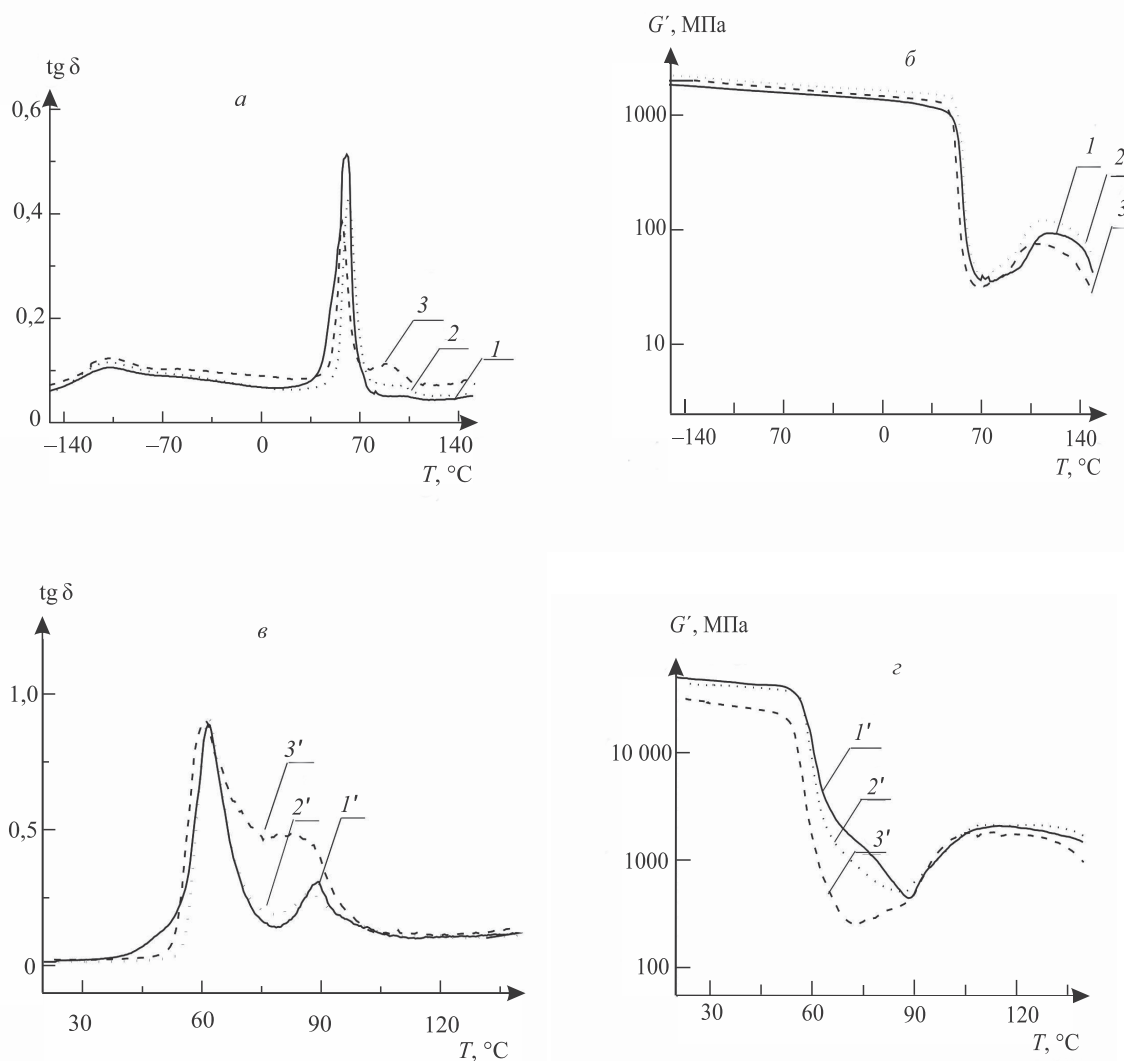


Рис. 3. Кривые динамической механической (релаксационной) спектроскопии П-Л-Л:
 а, б – данные РС, скорость нагрева 2,5 °С/мин; в, г – данные ДМА, скорость нагрева 2,0 °С/мин.
 Доза облучения, кГр: 1, 1' – 0; 2, 2' – 25; 3, 3' – 200

Количественный анализ площадей пиков, обусловленных мобильной и жесткой аморфными фазами, позволяет оценить их соотношение, которое равно примерно 2 : 1. В результате радиационного облучения величины $T_{с.м}$ и $T_{с.ж}$ не изменились (см. табл. 3). В то же время, как показал анализ пиков на температурных кривых $\text{tg } \delta$, полученных с помощью РС, содержание мобильной аморфной фазы изменяется симбатно, а жесткой – антибатно (на 18 % для П-Л-Л200) дозе облучения.

Наличие двух типов аморфной фазы в образцах П-Л-Л влияет на вид кривых температурных зависимостей динамического модуля сдвига (G') в области перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Как видно на рис. 3, г, кривые 1', 2', сначала происходит быстрый спад значений G' , после чего снижение G' замедляется, что связано с большим временем релаксации жесткой аморфной фазы. В случае П-Л-Л200 после снижения G' наблюдается некоторое увеличение его значений (см. рис. 3, г, кривая 3'). Это, по-видимому, вызвано ростом степени полидисперсности П-Л-Л200 в результате облучения.

На кривых зависимости $\text{tg } \delta$ от температуры в области, превышающей T_c П-Л-Л, имеется пик, который соответствует температуре холодной кристаллизации П-Л-Л ($T_{х.кр}$) (см. рис. 3, а, в). Холодная кристаллизация в ходе ДМА свидетельствует о том, что кристаллическая фаза в пластинах П-Л-Л, полученных методом литья под давлением, сформировалась не полностью. С ростом дозы облучения величина $T_{х.кр}$ незначительно снижается (см. табл. 3), что обусловлено большей способностью к кристаллизации коротких цепей, образующихся в результате деструкции П-Л-Л при облучении.

Диаграммы растяжения П-Л-Л отличаются низкими значениями величин ϵ_p , которые в необлученном полимере не превышают 10 %. Это еще раз подтверждает, что при получении пластин П-Л-Л, использованных как для определения деформационно-прочностных свойств, так и для изучения релаксационных характеристик, происходила кристаллизация П-Л-Л. Облучение дозой 25 кГр сопровождается небольшими изменениями величин E , σ_p и ϵ_p полимера, тогда как в случае П-Л-Л200 значения E , σ_p и ϵ_p уменьшаются в 3,2; 17,0 и 5,4 раза соответственно (см. табл. 3).

Таким образом, показано, что деструкция цепи П-Л-Л при паровой и радиационной стерилизации незначительна, поэтому эти способы обеззараживания можно применять для медицинских изделий на основе данного полимера.

Установлено, что в гранулах, а также в пластинах, полученных литьем под давлением, П-Л-Л находится в аморфно-кристаллическом фазовом состоянии, причем кристаллическая фаза полимера существует в двух формах: рыхлой ($\acute{\alpha}$) и упорядоченной (α). Увеличение дозы облучения приводит к ускорению перехода $\acute{\alpha} \rightarrow \alpha$.

Методом динамической механической (релаксационной) спектроскопии обнаружено наличие двух температур стеклования у П-Л-Л, относящихся к мобильной и жесткой аморфной фазе, свидетельствующее о том, что мобильная аморфная фаза П-Л-Л обладает высокой сегментальной подвижностью при слабом взаимодействии жесткой аморфной фазы с кристаллической, причем указанные особенности аморфной фазы не зависят от дозы облучения. Установлено, что содержание мобильной аморфной фазы изменяется симбатно, а жесткой – антибатно дозе облучения.

Показано, что аморфно-кристаллическая структура П-Л-Л в сочетании с полярностью макромолекул обуславливает высокие показатели прочностных свойств и низкую деформируемость полимера в процессе механического растяжения при комнатной температуре, а также стойкость к ударному механическому воздействию при температуре жидкого азота.

Авторы выражают искреннюю благодарность доктору технических наук, профессору С. С. Песецкому за ценные замечания при обсуждении результатов по релаксационным и деформационно-прочностным свойствам, а также кандидатам химических наук, доцентам Ю. И. Матусевичу, В. С. Кособуцкому и А. П. Поликарпову за участие в обсуждении результатов по криогенному измельчению и радиационному воздействию на образцы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Auras R., Lim L.-T., Selke S. E. M., Tsuji H. Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. New York, 2010. P. 445–454.
2. Штильман М. И. Полимеры медико-биологического назначения. М., 2006. С. 264.
3. Тапальский Д. В., Бойцова Н. Ю., Осипов В. А., Рогачев А. А., Ярмоленко М. А., Рогачев А. В., Марченко Л. А., Бутовская Г. В., Круль Л. П. Новое антибактериальное покрытие на основе смеси полиуретана с поли-L-лактоидом // Докл. НАН Беларуси. 2013. Т. 57, № 4. С. 89–95.
4. Кипнис Б. М. Об использовании в технологиях особенностей и возможностей дезинтеграторного оборудования // Дезинтеграторная технология : сб. ст. и докл. Таллин, 1990. Т. 1. С. 101–118.
5. Песецкий С. С., Дубровский В. В., Коваль В. Н. Холодная кристаллизация полиэтилентерефталата в смесях с полибутилентерефталатом, армированных стекловолокном // Докл. НАН Беларуси. 2011. Т. 55, № 4. С. 106–112.
6. Vargas B. L. F., Welt B. A., Pullammanappallil P., Teixeira A. A., Balaban M. O., Beatty Ch. L. Effect of electron beam treatments on degradation kinetics of polylactic acid (PLA) plastic waste under backyard composting conditions // Packag. Technol. Sci. 2009. Vol. 22, № 2. P. 97–106.
7. Dorgan J. R., Janzen J., Knauss D. M., Hait S. B., Limoges B. R., Hutchinson M. H. Fundamental solution and single-chain properties of polylactides // J. Polym. Sci. Pol. Phys. 2005. Vol. 43, № 21. P. 3100–3111.
8. Schaefgen J. R., Flory P. J. Synthesis of multichain polymers and investigation of their viscosities // J. Amer. Chem. Soc. 1948. Vol. 70, № 8. P. 2709–2718.
9. Maziers E., Coupin Th. Manufacture of polylactide-based articles by rotational molding [Electronic resource] : pat. № 20130253166 BE. URL: <http://www.faqs.org/patents/app/20130253166> (date of access: 04.11.2012).
10. Hamann C. P., Plamthottam S. S. Polylactide hydrosol and articles made therefrom [Electronic resource] : pat. № 12/708,606 US. URL: <http://www.freepatentsonline.com/20120309852.pdf> (date of access: 18.11.2012).
11. Матусевич Ю. И., Круль Л. П. Межцепное взаимодействие и эффективность криогенного диспергирования термопластов // Докл. НАН Беларуси. 1997. Т. 41, № 5. С. 118–121.
12. Stoclet G., Seguela R., Vanmansart C., Rochas C., Lefebvre J.-M. WAXS study of the structural reorganization of semi-crystalline polylactide under tensile drawing // Polymer. 2012. Vol. 53, № 2. P. 519–528.
13. Coimbra M. E. R., Elias C. N., Coelho P. G. In vitro degradation of poly-L-D-lactic acid (PLDLA) pellets and powder used as synthetic alloplasts for bone grafting // J. Mater. Sci. – Mater. M. 2008. Vol. 1, № 10. P. 3227–3234.
14. О проведении дезинфекции и стерилизации учреждениями здравоохранения [Электронный ресурс] : приказ М-ва здравоохранения Респ. Беларусь от 25.11.2002 г. № 165. Режим доступа: http://www.bankzakonov.com/republic_pravo_by_2010/blocki0/rtf-y1k3d9/str5n.htm (дата обращения: 15.12.2011).

15. Zaidi L., Bruzaud S., Kaci M., Bourmaud A., Gautier N., Grohens Y. The effects of gamma irradiation on the morphology and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites // *Polym. Degrad. Stabil.* 2013. Vol. 98, № 1. P. 348–355.
16. Milicevic D., Trifunovic S., Dojcilovic J., Ignjatovic N., Suljovrujic E. The influence of gamma radiation on the molecular weight and glass transition of PLLA and HAp/PLLA nanocomposite // *Nucl. Instrum. Meth. B.* 2010. Vol. 268, № 17/18. P. 2744–2749.
17. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М., 1985. С. 73.
18. Денисов Е. Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л., 1990. С. 57.
19. Milicevic D., Trifunovic S., Galovic S., Suljovrujic E. Thermal and crystallization behaviour of gamma irradiated PLLA // *Radiat. Phys. Chem.* 2007. Vol. 76, № 8/9. P. 1376–1380.
20. Urayama H., Kanamori T., Kimura Y. Microstructure and thermomechanical properties of glassy polylactides with different optical purity of the lactate units // *Macromol. Mater. Eng.* 2001. Vol. 286, № 1. P. 705–713.
21. Lizundia E., Petisco S., Sarasua J.-R. Phase-structure and mechanical properties of isothermally melt- and cold-crystallized poly(L-lactide) // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2013. Vol. 17, № 1. P. 242–251.
22. Lim L.-T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid) // *Prog. Polym. Sci.* 2008. Vol. 33, № 8. P. 820–852.
23. Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid) // *J. Polym. Environ.* 2001. Vol. 9, № 2. P. 63–83.
24. Schmack G., Tändler B., Optiz G., Vogel R., Komber H., Häußler L., Voight D., Weinmann S., Heinemann M., Fritz H.-G. High-speed melt spinning of various grades of polylactides // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. Vol. 91, № 2. P. 800–806.
25. Nuutinen J.-P., Clerc C., Virta T., Törmälä P. Effect of gamma, ethylene oxide, electron beam, and plasma sterilization on the behaviour of SR-PLLA fibres in vitro // *J. Biomat. Sci. – Polym. E.* 2002. Vol. 13, № 12. P. 1325–1336.
26. Pan P., Zhu B., Kai W., Dong T., Inoue Y. Polymorphic transition in disordered poly(L-lactide) crystals induced by annealing at elevated temperatures // *Macromolecules.* 2008. Vol. 41, № 12. P. 4296–4304.
27. Calafel M. I., Remiro P. M., Cortázar M. M., Calahorra M. E. Cold crystallization and multiple melting behavior of poly(L-lactide) in homogeneous and in multiphasic epoxy blends // *Colloid. Polym. Sci.* 2010. Vol. 288, № 3. P. 283–296.
28. Shen Ch., Wang Y., Li M., Hu D. Crystal modifications and multiple melting behavior of poly(L-lactic acid-co-D-lactic acid) // *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 2011. Vol. 49, № 6. P. 409–413.
29. Mohapatra A. K., Mohanty S., Nayak S. K. Dynamic mechanical and thermal properties of polylactide-layered silicate nanocomposites // *J. Thermoplast. Compos.* 2014. Vol. 27, № 5. P. 699–716.
30. Pan P., Kai W., Zhu B., Dong T., Inoue Y. Polymorphic crystallization and multiple melting behavior of poly(L-lactide): molecular weight dependence // *Macromolecules.* 2007. Vol. 40, № 19. P. 6898–6905.
31. Кулезнев В. Н., Шершнева В. А. Химия и физика полимеров : учеб. для хим.-технол. вузов. М., 1988. С. 152.
32. Zuza E., Ugartemendia J. M., Lopez A., Meaurio E., Lejardi A., Sarasua J.-R. Glass transition behavior and dynamic fragility in polylactides containing mobile and rigid amorphous fractions // *Polymer.* 2008. Vol. 49, № 20. P. 4427–4432.
33. Righetti M. C., Tombari E. Crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in poly (L-lactic acid) by TMDSC // *Thermochim. Acta.* 2011. Vol. 522, № 1/2. P. 118–127.
34. Picciochi R., Wang Y., Alves N. M., Mano J. F. Glass transition of semi-crystalline PLLA with different morphologies as studied by dynamic mechanical analysis // *Colloid. Polym. Sci.* 2007. Vol. 285, № 5. P. 575–580.
35. Wunderlich B. Reversible crystallization and the rigid-amorphous phase in semicrystalline macromolecules // *Prog. Polym. Sci.* 2003. Vol. 28, № 3. P. 383–450.
36. Menard K. P. Dynamic mechanical analysis: a practical introduction. 2nd ed. Boca Raton, 2008. P. 15.
37. Sargsyan A., Tonoyan A., Davtyan S., Schick Ch. Rigid amorphous fraction in polymer nanocomposites // *NATAS Notes.* 2007. Vol. 39, № 4. P. 5–13.
38. Arnoult M., Dargent E., Mano J. F. Mobile amorphous phase fragility in semicrystalline polymers: comparison of PET and PLLA // *Polymer.* 2007. Vol. 48, № 4. P. 1012–1019.

Поступила в редакцию 06.03.2014.

Людмила Антоновна Марченко – аспирант кафедры высокомолекулярных соединений. Научный руководитель – Л. П. Круль.
Галина Васильевна Бутовская – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории структурно-химического модифицирования полимеров НИИ ФХП БГУ.

Дмитрий Викторович Тапальский – кандидат медицинских наук, доцент, заведующий кафедрой микробиологии, вирусологии, иммунологии Гомельского государственного медицинского университета.

Леонид Петрович Круль – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений.